Family list 6 family members for: JP10270171 Derived from 5 applications.

- 1 Organic Electroluminescent devices Publication info: CN1190322 A - 1998-08-12
- 2 Organic electroluminescent devices
 Publication info: EP0855848 A2 1998-07-29
 EP0855848 A3 1999-02-03
- 3 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT Publication info: JP10270171 A 1998-10-09
- 4 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT Publication info: JP10270172 A - 1998-10-09
- 5 Organic electroluminescent devices Publication info: US6013384 A = 2000-01-11

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number:

JP10270171

Also published as:

EP0855848 (A;

US6013384 (A

EP0855848 (A:

Publication date:

1998-10-09

Inventor:

KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO

Applicant:

KIDO JUNJI; AIMESU KK

Classification:

H01L51/52; H05B33/14; H01L51/50; H05B33/14;

(IPC1-7): H05B33/22

- european:

- international:

H01L51/50G2; H01L51/52B; H05B33/14

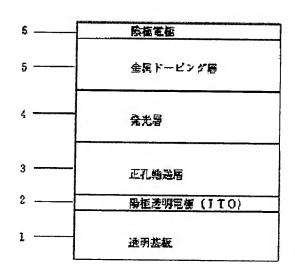
Application number: JP19970075833 19970327

Priority number(s): JP19970075833 19970327; JP19970012815 19970127

Report a data error he

Abstract of JP10270171

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low driving voltage and highly efficient high luminance light emission organic EL element by providing a light emission layer made of an organic compound between opposing positive and negative electrodes and further providing an organic compound layer doped with donor dopant metal in the boundary of the negative electrode. SOLUTION: A positive transparent electrode 2 and a negative electrode 6 which are made of ITO or the like are arranged opposite to each other on a transparent substrate 1 made of glass or the like, a hole transport layer 3 and a light emission layer 4 made of an organic compound are provided therebetween, the metallic doping layer 5 doped with metal functioning as a donor dopant is formed in a boundary with the negative electrode 6, and thereby a highly efficient organic EL element is provided. For the donor dopant, alkaline metal of Li or the like having a work function of 4.2 eV or lower, alkaline earth metal of MG or the like or transition metal such as rare earth metal is preferably used, its concentration is preferably set to 0.1 to 99 wt.%, and a metal doping layer thickness is preferably set to 10 to 3000 & angst . Thus, the energy barrier of electron injection from the negative electrode is reduced and low voltage driving is performed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-270171

(43)公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int. Cl. 6

H05B 33/22

識別記号

FΙ

H05B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号	特顯平9-75833	(71)出願人	
(22)出願日	平成9年(1997)3月27日	(n.) (1) 555 h	城戸 淳二 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
(31)優先権主張番号	÷ 特願平9−12815	(71)出願人	593191350 株式会社アイメス
(32)優先日	平 9 (1997) 1 月27日		神奈川県藤沢市桐原町3番地
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	城戸 淳二
	·		奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
		(72)発明者	水上 時雄
			神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア
			イメス内
		(74)代理人	弁理士 三浦 邦夫
	·		

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセント素子

(57)【要約】

【目的】 有機EL素子において、陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させ、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現する。

【構成】 陰極電極6に接する有機化合物層をドナー (電子供与性)・ドーパントとして機能する金属でドーピングした金属ドーピング層5とし、陰極から有機化合物層への電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機EL素子。

6 —	陰極電極	
5	金属ドーピンク層	
4	発光層	
3 ——	正孔輸送層	
2	陽極透明電極(ITO)	
1	透明基板	

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有 機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有す る有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰 極電極との界面に、ドナー(電子供与性)ドーパントと して機能する金属でドーピングした有機化合物層を有す ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素 子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記ドナ ードーパントが、仕事関数が4.2eV 以下のアルカリ金 属、アルカリ土類金属及び稀土類金属を含む遷移金属の うちから選択された1種以上の金属からなる有機エレク トロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の素子において、 金属ドーピング層中のドナードーパント濃度が、0.1 ~99重量%である有機エレクトロルミネッセント素 子。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項記載の素子 において、金属ドーピング層の厚さが、10Å~3000Åで ある有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項記載の素子 において、陰極構成材料の少なくとも一つがアルミニウ ムである有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【技術分野】本発明は、平面光源や表示素子に利用され る有機エレクトロルミネッセント素子(以下、有機LL素 子) に関するものである。

[0002]

【従来の技術およびその問題点】発光層が有機化合物か 30 ら構成される有機エレクトロルミネッセント素子(以 下、有機EL素子)は、低電圧駆動の大面積表示素子を実 現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効 率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層 し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく 注入される構造とし、しかも有機層の膜厚を2000Å以下 とすることで、10V 以下の印加電圧で1000cd/m² と外部 量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得るこ とに成功した (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).

)。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁 物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子 を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させる ため、仕事関数の小さいMg(マグネシウム)を使用し た。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有 機表面への接着性に乏しいので比較的安定で、しかも有 機表面に密着性の良いAg(銀)と共蒸着により合金化し て用いた。

【0003】凸版印刷株式会社のグループ(第51回応 用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p.1040) およびパイオニア株式会社のグループ(第54回応用物 50 層を有する有機EL素子において、陰極電極との界面に、

理学会学術講演会、講演予稿集29p-7C-15 、p.1127) は、Mgより更に仕事関数の小さいLi(リチウム)を用い Al (アルミニウム) と合金化する事により安定化させ陰 極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低 い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発 明者らは有機化合物層上にLiを単独で10Å程度に極めて 薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆 動電圧の実現に有効であることを報告している(IEEE T rans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)) .

【0004】さらに、最近ではUNIAX 社のPei らが、ポ リマー発光層にLi塩をドーピングし、駆動電圧を低下す る事に成功している(Science, 269, 1086 (1995))。 これは電圧印加によってポリマー発光層中に分散したLi 塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対 イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子 をin situ でドーピングするものである。この場合、陰 極近傍のポリマーはドナー(電子供与性)ドーパントで あるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在 するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしな い場合より極めて低くなる (Science, 269, 1086 (199 20 5))。

【0005】しかしながら、MgやLiの合金電極において も電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料と しての機能を考慮しなければならないので、合金電極で は電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二 層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極として機 能しない (IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993))。また、Pei らの発光層中に塩を添加して電界 にて解離させるin situ ドーピング法では、解離したイ オンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答 速度が著しく遅くなる欠点がある。

[0006]

【発明の目的】本発明は、以上の事情に鑑みてなされた ものであり、その目的は陰極から有機化合物層への電子 注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、 陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現するこ とを目的とする。本発明の他の目的は、Alの様な従来よ り配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属 を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を 電極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性 を発現しうる素子を提供することである。

[0007]

【発明の概要】本発明は、陰極に接する有機化合物層を ドナー (電子供与性) ドーパントとして機能する金属で ドーピングすると、陰極から有機化合物層への電子注入 障壁が小さくなり、駆動電圧を低下させることができる ことを見い出して完成されたものである。すなわち、本 発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の 間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光 ドナードーパントとして機能する金属でドーピングした 有機化合物層を金属ドーピング層として有することを特 徴としている。ドナードーパントは、より具体的には、 仕事関数が4.2eV 以下のアルカリ金属、アルカリ土類金 属、稀土類金属を含む遷移金属のいずれか一つ以上から 構成することができる。また、金属ドーピング層のドー パント濃度は、0.1~99重量%とすることが好ましく、 金属ドーパント層の厚さは、10Å~3000Åとすることが 好ましい。

[8000]

【発明の実施形態】図1は、本発明による有機EL素子 の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板(透明基 板) 1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、 正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、金属ドー ピング層5および陰極となる背面電極6を積層してなっ ている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明 基板) 1、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、およ び陰極電極6は周知の要素であり、金属ドーピング層5 が本発明で提案した要素(層)である。有機EK索子の具 体的な積層構成としては、この他、陽極/発光層/金属 20 ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/金属 ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子 輸送層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/ 発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/ 正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/ 正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ド ーピング層/陰極、などが挙げられるが、本発明による 有機EL素子は、金属ドーピング層5を陰極電極6との 界面に有するものであればいかなる素子構成であっても 良い。

【0009】有機EL素子では陰極から基本的に絶縁物で ある有機化合物層への電子注入過程は、陰極表面での有 機化合物の還元、すなわちラジカルアニオン状態の形成 である (Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965))。本発明 の素子においては、予め有機化合物の還元剤となりうる ドナー(電子供与性)ドーパント物質である金属を陰極 に接触する有機化合物層中にドーピングする事により、 陰極電極からの電子注入に際するエネルギー障壁を低下 させることができる。金属ドーピング層5は、このよう にドナードーパントとして機能する金属をドーピングし 40 た有機化合物層である。金属ドーピング層中には、すで にドーパントにより還元された状態(すなわち電子を受 容し、電子が注入された状態)の分子が存在するので、 電子注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と 比べて駆動電圧を低下できる。しかも陰極には一般に配 線材として用いられている安定なAIのような金属を使用 できる。

【0010】この場合、ドナードーパントは有機化合物 を還元することのできるLi等のアルカリ金属、Mg等のア

に限定はない。特に、仕事関数が4.2eV 以下の金属が好 適に使用でき、具体例としてLi、Na、K 、Be、Mg、Ca、 Sr、Ba、Y、La、Mg、Sm、Gd、Yb、などが挙げられる。 【0011】 金属ドーピング層中のドーパント濃度は特 に限定されないが、0.1~99重量%であることが好 ましい。0.1重量%未満では、ドーパントにより還元 された分子(以下、還元分子)の濃度が低すぎドーピン グの効果が小さく、99重量%を超えると、膜中の金属 濃度が有機分子濃度をはるかに超え、還元分子の濃度が 10 極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。ま た、この金属ドーピング層の厚みは、特に限定されない が10Å~3000Åが好ましい。10Å未満では、電極界面近 傍に存在する還元分子の量が少ないのでドーピングの効 果が小さく、3000Åを超えると有機層全体の膜厚が厚す ぎ、駆動電圧の上昇を招くので好ましくない。

【0012】上記金属ドーピング層5の成膜法は、いか なる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパ ッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成 が可能な場合には、スピンコーティング法やディップコ ーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。こ の場合、ドーピングされる有機化合物とドーパントを不 活性なポリマー中に分散して用いても良い。

【0013】発光層、電子輸送層、金属ドーピング層と して使用できる有機化合物としては、特に限定はない が、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合 物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピ レン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニル アントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合 多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロ 30 リン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アク リジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮 合複素環化合物およびそれらの誘導体や。フルオロセイ ン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペ リノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニ ルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジア ゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチ リル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシン、アミ ノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアン トラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラ ン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルプレー ン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。 【0014】また、特開昭63-295695 号公報、特開平8-22557 号公報、特開平8-81472 号公報、特開平5-9470号 公報、特開平5-17764 号公報に開示されている金属キレ ート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合 物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス (8-キノリノラト) マグネシウム、ビス [ペンゾ (f) -8- キノリノラト] 亜鉛、ピス (2-メチル-8- キノリノ ラト) アルミニウム、トリス (8-キノリノラト) インジ ルカリ土類金属、稀土類金属を含む遷移金属であれば特 50 ウム、トリス (5-メチル-8- キノリノラト) アルミニウ

ム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8- キ ノリノラト) ガリウム、ビス(5-クロロ-8- キノリノラ ト) カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導 体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適 に使用される。

【0015】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号 公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に 開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号 公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号 公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチリ 10 ルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072 号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平 6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されてい るジオレフィン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドー ピング層として好ましい。

【0016】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチ アゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も 使用でき、例えば、特開昭59-194393 号公報に開示され ているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビ ス (5,7-ジ-t- ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) -1,3, 4- チアゾール、4,4'- ビス (5,7-t-ペンチル-2- ベン ゾオキサゾリル) スチルベン、4,4'- ピス [5,7-ジ-(2-メチル-2- ブチル) -2- ベンゾオキサゾリル] スチ ルベン、2,5-ビス(5.7-ジ-t- ペンチル-2- ベンゾオキ サゾリル) チオフェン、2,5-ビス [5-(α, α-ジメチ ルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5 -ビス [5, 7-ジ- (2-メチル-2- ブチル) -2- ベンゾオ キサゾリル]-3,4- ジフェニルチオフェン、2,5-ビス (5-メチル-2- ベンゾオキサゾリル) チオフェン、4,4' - ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル 30 -2- {2- [4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェ ニル] ビニル} ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロ フェニル) ビニル] ナフト (1,2-d)オキサゾールなどの ベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジピニレ ン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、 2-{2-{4-(2-ベンゾイミダゾリル) フェニル) ビニ ル} ベンゾイミダゾール、2- [2-(4-カルポキシフェニ ル) ビニル] ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾ ール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0017】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例 40 えば欧州特許第0373582 号明細書に開始されているもの を用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン、1,4-ビス (3-メチルス チリル) ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベン ゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリ ル) ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼ ン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2- メチルベンゼ ン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2- エチルベンゼン などが挙げられる。

いるジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層、 金属ドーピング層として用いることができる。その代表 例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、 2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル) ビニル] ピラジン、2,5-ビス(4-メトキ シスチリル) ピラジン、2,5-ビス [2-(4-ビフェニル) ビニル] ピラジン、2,5-ビス [2-(1-ピレニル) ビニ ル] ピラジンなどが挙げられる。

【0019】その他、欧州特許第388768号明細書や特開 平3-231970号公報に開示されているジメチリディン誘導 体を発光層、電子輸送層、金属ドーピング層の材料とし て用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェ ニレンジメチリディン、4,4'- フェニレンジメチリディ ン、2,5-キシリレンジメチリディン、2,6-ナフチレンジ メチリディン、1,4-ビフェニレンジメチリディン、1,4p-テレフェニレンジメチリディン、9,10- アントラセン ジイルジメチリディン、4,4'- (2,2- ジ-t- ブチルフェ ニルビニル) ビフェニル、4,4'-(2,2-ジフェニルビニ ル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平 6-49079 号公報、特開平6-293778号公報に開示されてい るシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、 特開平6-107648号公報や特開平6-92947 号公報に開示さ れているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公 報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-1451 46号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平 4-96990 号公報に開示されているテトラフェニルブタジ エン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有 機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開 示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に 開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開 示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び 特開平2-88689 号公報に開示されているフタロペリノン 誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリ ルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機LL 素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いるこ とができる。

【0020】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光 層として使用されるアリールアミン化合物類としては、 特に限定はないが、特開平6-25659 号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、 特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平 7-157473号公報、特開平8-48656 号公報、特開平7-1262 26号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995 号公 報、特開平8-40996 号公報、特開平8-40997 号公報、特 開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355 号公報に開示されているアリールアミン化合物類 が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N, N' - ジフェニル-N, N' -ジ (3-メチ 【0018】また、特開平2-252793号公報に開示されて 50 ルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-

れるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグ マ共役ポリマーも用いることができる。

【0022】ITO 電極上に形成する正孔注入層として は、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フ タロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボ ン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用 できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤とし てルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて 正孔注入層として用いることもできる。

【0023】陰極電極には、空気中で安定に使用できる 金属であれば限定はないが、特に配線電極として一般に 広く使用されているアルミニウムが好ましい。

【0024】 [実施例] 以下に実施例を挙げて本発明を 説明するが、本発明はこれにより限定されるものではな い。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工 社製VPC-400 真空蒸着機を使用し、スピンコーティング にはミカサ社製IH-D3 スピンコーターを使用した。膜厚 の測定はスローン社製DekTak3ST 触針式段差計を用い た。素子の特性評価には、菊水PBX 40-2.5直流電源、岩 [N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ] p-ターフェ 20 通VOAC-7510 マルチメーター、トプコンBM-8輝度計を使 用した。素子のITO を陽極、Alを陰極として直流電圧を 1 V/2 秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒 後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトル は浜松ホトニクスPMA-10オプチカルマルチチャンネルア ナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0025】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したもので ある。ガラス基板1上に、陽極透明電極2として、シー ト抵抗15Ω/□のITO (インジウム-スズ酸化物、旭硝 30 子社製電子ビーム蒸着品)がコートされている。その上 に正孔輸送性を有する下記式1:

【化1】

で400 人の厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。 【0026】次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4 として緑色発光を有する下記式2:

【化2】

ジ-p- トリルアミノフェニル) プロパン、N,N,N',N'-テ トラ-p- トリル-4,4'-ジアミノピフェニル、ビス(4-ジ -p- トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'- ジ フェニル-N.N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4.4'-ジアミ ノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミ ノジフェニルエーテル、4.4'- ピス(ジフェニルアミ ノ) クオードリフェニル、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシ-4'-N.N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾ ール、1,1-ピス (4- ジ-p- トリアミノフェニル) - シ 10 クロヘキサン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニ ル) -4- フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルア ミノ-2- メチルフェニル) - フェニルメタン、N,N,N-ト リ (p-トリル) アミン、4- (ジ-p- トリルアミノ) -4'-「4 (ジ-p- トリルアミノ) スチリル] スチルベン、N. N, N', N'-テトラ-p- トリル-4, 4'-ジアミノ- ビフェニ ル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノ- ピフェ ニルN-フェニルカルバゾール、4,4'- ビス [N-(1-ナフ チル) -N- フェニル- アミノ] ピフェニル、4,4''-ピス ニル、4,4'- ピス [N-(2-ナフチル) -N- フェニル- ア ミノ] ビフェニル、4,4'- ビス [N-(3-アセナフテニー ル) -N- フェニル- アミノ] ビフェニル、1,5-ビス [N-(1-ナフチル) -N- フェニル- アミノ] ナフタレン、4, 4'- ビス [N-(9-アントリル) -N- フェニル- アミノ] ビフェニル、4.4''-ピス [N-(1-アントリル) -N- フェ ニル- アミノ] p-ターフェニル、4,4'- ビス [N-(2-フ ェナントリル) -N- フェニル- アミノ] ピフェニル、4, 4'- ピス [N-(8-フルオランテニル)-N- フェニル- ア ミノ] ピフェニル、4,4'-ピス [N-(2-ピレニル) -N-フェニル- アミノ] ビフェニル、4,4'- ピス [N-(2-ペ リレニル) -N- フェニル- アミノ] ピフェニル、4,4'-ピス [N-(1-コロネニル) -N- フェニル- アミノ] ピフ ェニル、2,6-ピス (ジ-p- トリルアミノ) ナフタレン、 2,6-ピス [ジー (1-ナフチル) アミノ] ナフタレン、2, 6-ビス [N-(1-ナフチル) -N- (2-ナフチル) アミノ] ナフタレン、4.4''-ピス [N,N-ジ(2-ナフチル) アミ ノ] ターフェニル、4.4'- ピス {N-フェニル-N- [4-(1-ナフチル) フェニル] アミノ} ピフェニル、4,4'-ビス [N-フェニル-N- (2-ピレニル) - アミノ] ビフェ 40 で表される α NPD を10 torr下で、3 A / 秒の蒸着速度 ニル、2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオ レン、4,4''- ピス (N,N-ジ-p- トリルアミノ) ターフ ェニル、ピス (N-1-ナフチル) (N-2-ナフチル) アミン などがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用され ている公知のものを適宜用いることができる

【0021】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸 送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分 散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリ パラフェニレンピニレンやその誘導体などのいわゆるπ 共役ポリマー、ポリ (N-ビニルカルバゾール) に代表さ 50

で表されるトリス(8- キノリノラト)アルミニウム錯体層(以下「Alq!という)4を正孔輸送層3と同じ条件10で300 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に金属ドーピング層5として、AlqとLiをLiが1.5 重量%となるように各々の蒸着速度を調整して400 Å成膜した。最後に、前記金属ドーピング層5の上に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15Å/秒で1000 Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形状とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alq4からの緑色発光の輝度を測定した。図2、図3中の丸プロットは輝度一電圧特性、輝度一電流20密度特性を示すもので、最高39000cd/m²の高輝度を12Vにおいて示した。このときの電流密度は800 mA/cm²であった。また、1000cd/m²の輝度は8 Vで得られた。

【0027】比較例1

実施例 1 と同じく、ITO 上にまず正孔輸送層として α NP D を 400 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAl q を正孔輸送層と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alq の上から陰極としてAl を 2000 Å蒸着した。図 2、図 3 の三角プロットはこの素子の輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を示すものであり、15 V で最高 6700 cd/ m^2 の輝度を得るのに、1 3 V を印加する必要があった。この実験から駆動電圧を下げるのに金属ドーピング層 5 が有効であることがわかる。

【0028】比較例2

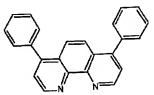
実施例1と同条件で、1T0 上にまず正孔輸送層として α NPD を400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alq とLiをLiが1.5 重量%となるように300 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上からAlq を単独で300 Å蒸着した。そして、Alq の上から陰極としてAlを1000A蒸着した。この 40素子は25Vで最高8 cd/m の輝度しか与えなかった。この結果はLiでドーピングしたAlq 層が、陰極近傍にあることが高輝度化に必要不可欠であることを示している。ことが高輝度化に必要不可欠であることを示している。さらに、素子からの発光スペクトルはAlq 本来のスペクトルよりプロードになり、蛍光性が低下していた。これは、Alq がLiドーピングにより還元され、Alq のエネルギー準位が変化したことを示唆している。このことはLiドーピングしたAlq 膜の紫外、可視吸収スペクトルの変化からも確認した。

【0029】比較例3

実施例1と同じく、ITO 上にまず正孔輸送層としてαNPD を400 Åの厚さに製膜し、その上に、発光層としてAlq を正孔輸送層と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alq の上から陰極としてMgとAgを重量比で10:1となるよう1500 Å蒸着した。この素子は13 Vで最高17000cd/m²の輝度を与えた。また、1000cd/m²の輝度を得るのに、9.5 V印加する必要があった。実施例1の金属ドーピング層を有する素子では8 Vであるので、合金陰極より金属ドーピング層を用いた素子の方が駆動電圧が低く、最高輝度も高いことがわかった。

【0030】実施例2

1T0 上に、正孔輸送層 3 としてαNPD を400 Å、発光層 4 としてAlq を300 Å真空蒸着した後、下記式 3: 【化 3】



で示されるバソフェナントロリンとLiを金属ドーピング層5としてLi濃度が2重量%となるよう300 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6として、Alを1000 A蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧12Vで最高輝度28000cd/m'と電流密度820mA/cm'を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

【0031】比較例5

ITO 上に、正孔輸送層としてαNPD を400 Å、発光層としてAlq を300 Å真空蒸着した後、バソフェナントロリンのみを300 Å蒸着した。その上から、陰極電極としてAlを1000Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧15Vで電流密度270mA/cm'、最高輝度9500cd/m'しか与えず、実施例4におけるバソフェナントロリン層へのLiドーピングが、駆動電圧の低下に有効であることがわかる。

【0032】実施例3

ITO 上に、正孔輸送層 3 として α NPD を 400 Å、発光層 4 として Alq を 600 Å 真空蒸着した後、Alq と Mgを 金属 ドーピング層 5 として Mgが 93 重量%となるように 20 Å の 厚みに 共蒸着した。その上から、陰極電極 6 として Alを 1000 Å 蒸着し素子を作製した。この素子は最高輝度 2800 0 cd/m²、電流密度 920 mA/cm²を与え、実施例 1 と同じく 高輝度を与えた。

【0033】実施例4

ITO 上に1000Åのポリパラフェニレンピニレン (PPV) をBurroughesらの方法 (Nature, 347, 539 (1990)) により発光層 4 として成膜した。分子量20万のポリスチレンとジフェニルアントラセンを重量比で2:1となるようテトラヒドロフランに溶解させた後、ジフェニルアントラセンに対し、2重量%のLiを分散し、撹拌し、ジフ

12

ェニルアントラセンと反応させた。そのテトラヒドロフラン溶液を用いPPV 上にアントラセン/Liを含有するポリスチレン膜を窒素雰囲気中でスピンコーティングし、50Åの金属ドーピング層5とした。その上から、陰極電極6としてAIを1000Å蒸着し素子を作製した。この素子からはPPV層からの黄緑色発光が観測され、最高輝度42

11

【0034】比較例6

00cd/m' を示した。

実施例7と同様の方法でITO 上に1000ÅのPPV を成膜した後、Alを1000Å蒸着し素子を作製した。この素子から 10もPPV 層からの黄緑色発光が観測されたが、最高輝度400cd/m²しか示さなかった。これより実施例7における金属ドーピング層が駆動電圧の低下に効果的であることがわかる。

[0035]

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子はドナー(電子供与性)ドーパント金属を有機化合物層にドーピングした金属ドーピング層を陰極電極との界面に設け

ることによって、駆動電圧が低く、高効率、高輝度発光 素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL 素子は、実用性が高く、表示素子や光源としての有効利 用を期待できる。

【図面の簡単な説明】

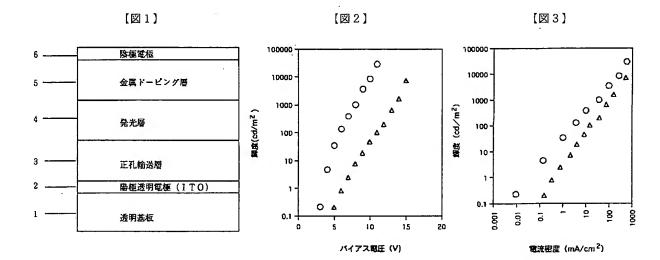
【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電圧特性を示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電流密度 特性を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 金属ドーピング層
- 6 陰極電極



THIS PAGE BLANK (USPTO)